

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 11-001778

(43) Date of publication of application : 06.01.1999

(51) Int.CI.

C23C 18/08
C23C 18/14

(21) Application number : 09-334241

(71) Applicant : TORI CHEM KENKYUSHO:KK

(22) Date of filing : 04.12.1997

(72) Inventor : MACHIDA HIDEAKI

(30) Priority

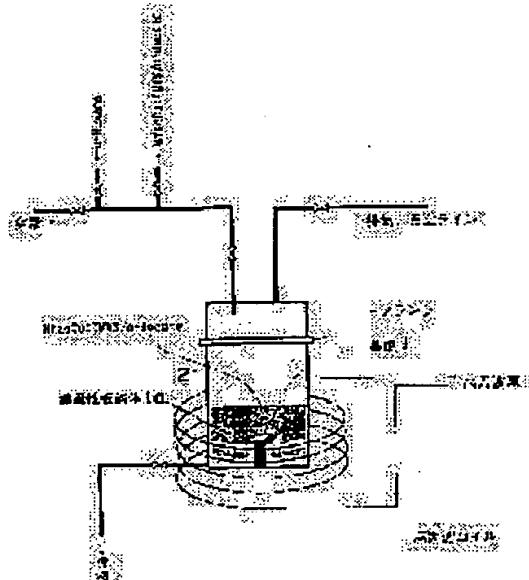
Priority number : 09 89219 Priority date : 08.04.1997 Priority country : JP

(54) FORMATION OF FILM AND SOLUTION USED FOR SAME

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To easily and efficiently form a high purity metallic film on a substrate by immersing the substrate in a melt or soln. of a metallic complex or bringing it into contact with the melt or soln., heating the substrate and/or a layer of the melt or soln. on the surface of the substrate and thermally decomposing the metallic complex in the layer.

SOLUTION: A substrate 1 of silicon, etc., put on an electrically conductive heat receptor 1a is disposed in a vessel 2. A soln. of a metallic complex such as hexafluoroacetylacetone copper trimethylvinylsilane in n-decane is poured into the vessel 2 so that the substrate 2 is immersed in the soln. The space in the vessel 2 is then filled with an atmosphere of gaseous nitrogen and the heat receptor 1a and the substrate 1 are heated to a temp. below the b.p. of the solvent with a high-frequency heating means consisting of a high-frequency power source and a high-frequency coil. Only a metallic complex layer on the substrate 1 is thermally decomposed to form a metallic film of copper, etc. The excess soln. in the vessel 2 is discharged and the formed metallic film is washed with n-hexane, etc., and dried.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.06.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3053080
[Date of registration] 07.04.2000
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-1778

(43)公開日 平成11年(1999)1月6日

(51)Int.Cl.⁶

C 23 C 18/08
18/14

識別記号

F I

C 23 C 18/08
18/14

審査請求 有 請求項の数20 O L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平9-334241

(71)出願人 591006003

(22)出願日 平成9年(1997)12月4日

株式会社トリケミカル研究所

山梨県北都留郡上野原町上野原8154-217

(31)優先権主張番号 特願平9-89219

(72)発明者 町田 英明

(32)優先日 平9(1997)4月8日

山梨県北都留郡上野原町上野原8154-217

(33)優先権主張国 日本 (JP)

株式会社トリケミカル研究所内

(74)代理人 弁理士 宇高 克己

見解書

06.7.34

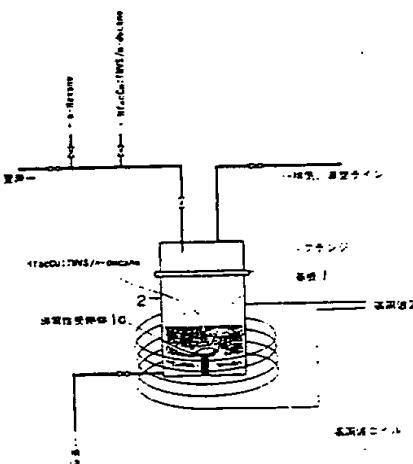
JAP99-25 PCT

(54)【発明の名称】膜形成方法、及び膜形成方法に用いられる液

(57)【要約】

【課題】成膜を簡単、かつ、効率良く行うことが出来る技術を提供することである。

【解決手段】基体上に膜を設ける膜形成方法であつて、前記基体表面に金属錯体の液体もしくは溶液の層を設ける工程と、前記基体及び／又は液の層を加熱する工程とを具備し、金属錯体の分解により基体上に膜が設けられる膜形成方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体上に膜を設ける膜形成方法であつて、前記基体表面に金属錯体の液体もしくは溶液の層を設ける工程と、前記基体及び／又は液の層を加熱する工程とを具備してなり、金属錯体の分解により基体上に膜が設けられることを特徴とする膜形成方法。

【請求項2】 基体上に膜を設ける膜形成方法であつて、前記基体表面に金属錯体の液体もしくは溶液の層を設け、その後、前記基体及び／又は液の層を加熱する工程を具備してなり、金属錯体の分解により基体上に膜が設けられることを特徴とする膜形成方法。

【請求項3】 基体上に膜を設ける膜形成方法であつて、前記基体を加熱し、その後、加熱された基体表面に金属錯体の液体もしくは溶液の層を設ける工程を具備してなり、金属錯体の分解により基体上に膜が設けられることを特徴とする膜形成方法。

【請求項4】 基体上に膜を設ける膜形成方法であつて、前記基体を金属錯体の液体もしくは溶液中に漬ける工程と、前記基体にエネルギーを照射し、実質的に基体のみを加熱する工程とを具備してなり、金属錯体の分解により基体上に膜が設けられることを特徴とする膜形成方法。

【請求項5】 基体上に膜を設ける膜形成方法であつて、前記基体を加熱した後、この加熱された基体を金属錯体の液体もしくは溶液中に漬ける工程を具備してなり、金属錯体の分解により基体上に膜が設けられることを特徴とする膜形成方法。

【請求項6】 基体上に膜を設ける膜形成方法であつて、前記基体と金属錯体の液体もしくは溶液とを接触させる工程と、前記基体にエネルギーを照射し、実質的に基体のみを加熱する工程とを具備してなり、金属錯体の分解により基体上に膜が設けられることを特徴とする膜形成方法。

【請求項7】 基体上に膜を設ける膜形成方法であつて、前記基体を加熱した後、この加熱された基体と金属錯体の液体もしくは溶液とを接触させる工程を具備してなり、

金属錯体の分解により基体上に膜が設けられることを特徴とする膜形成方法。

【請求項8】 基体上に設けられる膜が金属膜であることを特徴とする請求項1～請求項7いずれかの膜形成方法。

【請求項9】 基体上に金属膜を設ける膜形成方法であつて、

前記基体表面に、銅に配位結合したβ-ジケトンと、銅に結合した少なくとも一つの配位子とを有する金属錯体の液体もしくは溶液を供給する工程と、

前記基体を加熱する工程とを具備してなり、

金属錯体の分解により基体上に金属銅膜が設けられることを特徴とする膜形成方法。

【請求項10】 加熱工程における加熱温度は、金属錯体溶液に用いた溶媒の沸点未満の温度であることを特徴とする請求項1～請求項9いずれかの膜形成方法。

【請求項11】 金属錯体は、銅に配位結合したβ-ジケトンと、銅に結合した少なくとも一つの配位子とを有する物質であり、

前記銅β-ジケトン錯体の分解により基体上に金属銅膜が設けられることを特徴とする請求項1～請求項7いずれかの膜形成方法。

【請求項12】 金属錯体は、酸化数が+1の銅を有し、銅に配位結合したβ-ジケトンと、銅に結合した少なくとも一つの配位子とを有する物質であり、

前記銅β-ジケトン錯体の分解により基体上に金属銅膜が設けられることを特徴とする請求項1～請求項11いずれかの膜形成方法。

【請求項13】 β-ジケトンが、R₁COCHRCO R₂ (R₁は水素原子、ハロゲン原子、又はアルキル基の群の中から選ばれるいづれかである。R₁、R₂はアルキル基、フッ化アルキル基、アリール基、及び置換アリール基の群の中から選ばれるいづれかであり、R₁とR₂とは同じでも異なるものでも良い。)で表されるものであることを特徴とする請求項9～請求項12いずれかの膜形成方法。

【請求項14】 β-ジケトンが、トリフルオロアセチルアセトン及びヘキサフルオロアセチルアセトンの群の中から選ばれるものであることを特徴とする請求項9～請求項13いずれかの膜形成方法。

【請求項15】 配位子が、置換および非置換のアルキン、オレフィン、ジエン、及びホスフィンの群の中から選ばれるものであることを特徴とする請求項9～請求項14いずれかの膜形成方法。

【請求項16】 配位子が、1,5-シクロオクタジエン、フルオロー1,5-シクロオクタジエン、シクロオクテン、メチルシクロオクテン、シクロオクタテトラエン、ノルボルネン、ノルボルナジエン、トリシクロ[5.2.1.0]デカ-2,6-ジエン、1,4-シクロヘキサジエン、アセチレン、アルキル置換アセチ

レン、ハロゲン置換アセチレン、及びトリメチルホスフインの群の中から選ばれるものであることを特徴とする請求項9～請求項15いずれかの膜形成方法。

【請求項17】配位子が、トリメチルビニルシラン、トリフェニルビニルシラン、メチルトリビニルシラン、ジメチルジビニルシラン、及びビストリメチルシリルアセチレンの群の中から選ばれるものであることを特徴とする請求項9～請求項16いずれかの膜形成方法。

【請求項18】金属錯体が、ヘキサフルオロアセチルアセトナト銅(I)トリメチルビニルシラン、ヘキサフルオロアセチルアセトナト銅(I)ビストリメチルシリルアセチレン、ヘキサフルオロアセチルアセトン銅トリフェニルビニルシラン、ビス(ヘキサフルオロアセチルアセトン銅)ジメチルジビニルシラン、及びトリス(ヘキサフルオロアセチルアセトン銅)メチルトリビニルシランの群の中から選ばれるものであることを特徴とする請求項1～請求項17いずれかの膜形成方法。

【請求項19】形成しようとする膜を構成する物質の薄膜あるいは結晶成長初期核が表面に予め設けられた基体を用いることを特徴とする請求項1～請求項18いずれかの膜形成方法。

【請求項20】請求項1～請求項19いずれかの膜形成方法に使用される金属錯体の液体もしくは溶液からなる液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は膜形成技術に関する。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】銅の配位子で安定化された(+1)配位錯体は、気相中において100～200°C程度の低温で分解する為、ケミカルベーパーデポジション(CVD)により銅膜の形成に用いられる。すなわち、銅の配位子で安定化された(+1)配位錯体は低温で分解することから、高温熱処理に弱いLSIの銅配線の為の成膜に利用される。

【0003】しかし、銅の配位子で安定化された(+1)配位錯体のCVDへの利用にも問題がある。すなわち、これまでのCVDでは気化が不可欠な工程である。この錯体を気化させる為に加熱を施すと、一部の錯体は熱分解を起こしてしまう。例えば、錯体が入った容器を加熱すると共に、減圧またはキャリアーガスによる気化を行うと、錯体は途中の工程で徐々に分解し、容器中で金属銅と(+2)配位錯体の固体が析出する。工業化ともなると、錯体が入った気化容器は実験室レベルとは比べものにならない程大きくなるから、加熱時間も長時間になる。従って、目標箇所以前の段階で錯体の分解が益々多くなり、工業化は極めて困難である。

【0004】最近、この気化容器中の熱分解を減らす為、加熱された気化容器中に気化させるべきの僅かな量

だけ錯体を送り込む装置が提案された。しかし、長時間使用されている中に、精密機器である流量制御機の内部に分解物が析出し、使用不能に陥ってしまう。この為、機器のメンテナンスが頻繁に必要であり、その度に成膜作業を中止しなければならず、工業化がやはり困難である。

【0005】従って、本発明が解決しようとする課題は、成膜を簡単、かつ、効率良く行うことが出来る技術を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、気化容器中の熱分解に起因する問題、流量制御機中の熱分解に起因する問題についての検討を行っていた処、これらの問題は、そもそも、これらの過程において気相化(熱分解)を起こさせているからであることに気付いた。

【0007】そして、そもそも、気相化が不可欠なものであろうかとの疑問を持つに至った。つまり、気相化は輸送の為にのみ行われているものであり、この段階における加熱処理は、決して、成膜に不可欠と言うものでないことが判つて来た。このような知見に基づいての研究が押し進められて行った結果、液体あるいは溶液状の形態の錯体で目的とする膜形成部を濡らしておき、つまり液体あるいは溶液の形態で錯体を目的とする膜形成部に付けておき、ここで、始めて、加熱、熱分解させれば前記の課題が解決されるとの啓示を得るに至つた。

【0008】すなわち、従来のCVDで行われていた気化、気相輸送、気相分解、堆積の工程を経ずとも、液体あるいは溶液の形態で錯体を目的とする膜形成部に付けておき、ここで熱分解させても、成膜が可能であることに気付いたのである。そして、このようにすれば、成膜を簡単、かつ、効率良く行うことが出来る。上記知見に基づいて本発明が達成されたものであり、前記の課題は、基体上に膜を設ける膜形成方法であつて、前記基体表面に金属錯体の液体もしくは溶液の層を設ける工程と、前記基体及び／又は液の層を加熱する工程とを具備してなり、金属錯体の分解により基体上に膜が設けられることを特徴とする膜形成方法によって解決される。

【0009】又、基体上に膜を設ける膜形成方法であつて、前記基体表面に金属錯体の液体もしくは溶液の層を設け、その後、前記基体及び／又は液の層を加熱する工程を具備してなり、金属錯体の分解により基体上に膜が設けられることを特徴とする膜形成方法によって解決される。

【0010】又、基体上に膜を設ける膜形成方法であつて、前記基体を加熱し、その後、加熱された基体表面に金属錯体の液体もしくは溶液の層を設ける工程を具備してなり、金属錯体の分解により基体上に膜が設けられることを特徴とする膜形成方法によって解決される。

【0011】又、基体上に膜を設ける膜形成方法であつて、前記基体を金属錯体の液体もしくは溶液中に漬ける

工程と、前記基体にエネルギーを照射し、実質的に基体のみを加熱する工程とを具備してなり、金属錯体の分解により基体上に膜が設けられることを特徴とする膜形成方法によって解決される。

〔0012〕又、基体上に膜を設ける膜形成方法であつて、前記基体を加熱した後、この加熱された基体を金属錯体の液体もしくは溶液中に漬ける工程を具備してなり、金属錯体の分解により基体上に膜が設けられることを特徴とする膜形成方法によって解決される。

〔0013〕又、基体上に膜を設ける膜形成方法であつて、前記基体と金属錯体の液体もしくは溶液とを接触させる工程と、前記基体にエネルギーを照射し、実質的に基体のみを加熱する工程とを具備してなり、金属錯体の分解により基体上に膜が設けられることを特徴とする膜形成方法によって解決される。

〔0014〕又、基体上に膜を設ける膜形成方法であつて、前記基体を加熱した後、この加熱された基体と金属錯体の液体もしくは溶液とを接触させる工程を具備してなり、金属錯体の分解により基体上に膜が設けられることを特徴とする膜形成方法によって解決される。

〔0015〕特に、基体上に金属膜を設ける膜形成方法であつて、前記基体表面に金属錯体の液体もしくは溶液の層を設ける工程と、前記基体及び／又は液の層を加熱する工程とを具備してなり、金属錯体の分解により基体上に金属膜が設けられることを特徴とする膜形成方法によって解決される。

〔0016〕又、基体上に金属膜を設ける膜形成方法であつて、前記基体表面に金属錯体の液体もしくは溶液の層を設け、その後、前記基体及び／又は液の層を加熱する工程を具備してなり、金属錯体の分解により基体上に金属膜が設けられることを特徴とする膜形成方法によって解決される。

〔0017〕又、基体上に金属膜を設ける膜形成方法であつて、前記基体を加熱し、その後、加熱された基体表面に金属錯体の液体もしくは溶液の層を設ける工程を具備してなり、金属錯体の分解により基体上に金属膜が設けられることを特徴とする膜形成方法によって解決される。

〔0018〕又、基体上に金属膜を設ける膜形成方法であつて、前記基体を金属錯体の液体もしくは溶液中に漬ける工程と、前記基体にエネルギーを照射し、実質的に基体のみを加熱する工程とを具備してなり、金属錯体の分解により基体上に金属膜が設けられることを特徴とする膜形成方法によって解決される。

〔0019〕又、基体上に金属膜を設ける膜形成方法であつて、前記基体を加熱した後、この加熱された基体を金属錯体の液体もしくは溶液中に漬ける工程を具備してなり、金属錯体の分解により基体上に金属膜が設けられることを特徴とする膜形成方法によって解決される。

〔0020〕又、基体上に金属膜を設ける膜形成方法で

あって、前記基体と金属錯体の液体もしくは溶液とを接触させる工程と、前記基体にエネルギーを照射し、実質的に基体のみを加熱する工程とを具備してなり、金属錯体の分解により基体上に金属膜が設けられることを特徴とする膜形成方法によって解決される。

〔0021〕又、基体上に金属膜を設ける膜形成方法であつて、前記基体を加熱した後、この加熱された基体と金属錯体の液体もしくは溶液とを接触させる工程を具備してなり、金属錯体の分解により基体上に金属膜が設けられることを特徴とする膜形成方法によって解決される。

〔0022〕又、基体上に金属膜を設ける膜形成方法であつて、前記基体表面に、銅に配位結合したβ-ジケトンと、銅に結合した少なくとも一つの配位子とを有する金属錯体の液体もしくは溶液を供給する工程と、前記基体を加熱する工程とを具備してなり、金属錯体の分解により基体上に金属銅膜が設けられることを特徴とする膜形成方法によって解決される。

〔0023〕本発明においては、輸送の為の気相化が不要であり、最終段階において金属錯体を分解させるものであるから、金属錯体を膜の形成に無駄なく用いるものとなる。そして、成膜効率に優れている。本発明の成膜に際して、基体表面に金属錯体の液体もしくは溶液の層（薄層）を設ける技術思想は、これまで、聴くことがない。

〔0024〕これに対して、メッキの分野において、基体をメッキ浴中に漬けることは知られている。しかし、本発明における「基体にエネルギーを照射し、実質的に基体のみを加熱」は、行われていない。なぜならば、従来のメッキにおいて、メッキ浴の加熱が行われており、これは結果的にメッキ浴中に漬けられた基体の加熱になる。しかし、これは、「実質的に基体のみを加熱」ではない。そして、「実質的に基体のみを加熱」でない場合、つまり金属錯体の液体もしくは溶液まで広範囲に加熱が行われると、広範囲に存在する金属錯体が分解してしまい、基体上に析出しない金属分が多くなり、無駄が多くなる。そして、金属錯体の液体もしくは溶液中に漬けた場合において、「基体のみを加熱」であると、基体の近傍にのみ存在する金属錯体しか分解しないから、無駄がない。この点において、本発明は、これまでのものと異なる。

〔0025〕本発明において、加熱時の温度は該金属錯体溶液に用いた溶媒の沸点より低い温度であるのが好ましい。この意味においても、本発明は気相化を積極的に要するものでない。本発明において、金属錯体は如何なるものであっても良いが、例えば銅に配位結合したβ-ジケトンと、銅に結合した少なくとも一つの配位子とを有する物質が用いられる。特に、酸化数が+1の銅を有し、銅に配位結合したβ-ジケトンと、銅に結合した少なくとも一つの配位子とを有する物質が用いられる。そ

して、基体表面における前記銅 β -ジケトン錯体の分解により金属銅膜が設けられる。

[0026] 上記 β -ジケトンは、 $R_1 COCHRCO R_2$ (R は水素原子、ハロゲン原子、又はアルキル基(特に、 $-CH_3$, $-C_2H_5$)の群の中から選ばれるいずれかである。 R_1 , R_2 はアルキル基(特に、 $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$, $-C_4H_9$)、フッ化アルキル基(特に、 $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$, $-C_4F_9$)、アリール基、及び置換(置換基は、例えば $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$, $-C_4H_9$, $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$, $-C_4F_9$ 等)アリール基の群の中から選ばれるいずれかであり、 R_1 と R_2 とは同じでも異なるものでも良い。)で表されるものが好ましい。特に、 β -ジケトンは、トリフルオロアセチルアセトン(Tfac)及びヘキサフルオロアセチルアセトン(Hfac)の群の中から選ばれるものが好ましい。中でも、Hfacである。

[0027] 上記配位子は、置換および非置換のアルキン、オレフィン、ジエン、及びホスフィンの群(これらの基は、広義の意味で用いており、アルキル、トリフルオロアルキル、ハロゲン置換のものも含まれる。)の中から選ばれるものが好ましい。特に、配位子は、1, 5-シクロオクタジエン(COD)、フルオロー-1, 5-シクロオクタジエン、メチル-1, 5-シクロオクタジエン、ジメチル-1, 5-シクロオクタジエン、シクロオクテン(COE)、メチルシクロオクテン、シクロオクタテトラエン、ノルボルネン、ノルボルナジエン、トリシクロ[5. 2. 1. 0]-デカ-2, 6-ジエン、アルキル置換トリシクロ-[5. 2. 1. 0]-デカ-2, 6-ジエン、1, 4-シクロヘキサジエン、アセチレン、アルキル置換アセチレン、ハロゲン置換アセチレン、一酸化炭素、[4. 3. 0]-ビシクロ-ノナー-3, 7-ジエン、置換[4. 3. 0]-ビシクロ-ノナー-3, 7-ジエン、アミン、置換アミン、トリメチルホスフィン、及び置換ホスフィンの群の中から選ばれるものが好ましい。又、配位子が、トリメチルビニルシラン(TMVS)、トリフェニルビニルシラン、メチルトリビニルシラン、ジメチルジビニルシラン、及びビストリメチルシリルアセチレン(BTMSA)の群の中から選ばれるものが好ましい。

[0028] そして、金属錯体は、ヘキサフルオロアセチルアセトナト銅(I)トリメチルビニルシラン、ヘキサフルオロアセチルアセトナト銅(I)ビストリメチルシリルアセチレン、ヘキサフルオロアセチルアセトン銅トリフェニルビニルシラン、ビス(ヘキサフルオロアセチルアセトン銅)ジメチルジビニルシラン、及びトリス(ヘキサフルオロアセチルアセトン銅)メチルトリビニルシランの群の中から選ばれるものが、特に、好ましい。

[0029] 本発明において、形成しようとする膜を構

成する物質の薄膜あるいは結晶成長初期核が表面に予め設けられた基体でなくても良い。しかし、形成しようとする膜を構成する物質の薄膜あるいは結晶成長初期核が表面に予め設けられた基体を用いると、その後、本発明の実施によって形成される膜の接着性が高いものとなる。

[0030] 又、前記の課題は、上記の膜形成方法に使用される金属錯体の液体もしくは溶液からなる液によつても解決される。

10 [0031]

【発明の実施の形態】本発明の膜形成方法は、基体上に膜を設ける膜形成方法であつて、前記基体表面に金属錯体の液体もしくは溶液の層を設ける工程と、前記基体及び/又は液の層を加熱する工程とを具備してなり、金属錯体の分解(熱分解)により基体上に膜が設けられるものである。又、基体上に膜を設ける膜形成方法であつて、前記基体表面に金属錯体の液体もしくは溶液の層を設け、その後、前記基体及び/又は液の層を加熱する工程を具備してなり、金属錯体の分解(熱分解)により基体上に膜が設けられるものである。又、基体上に膜を設ける膜形成方法であつて、前記基体を加熱し、その後、加熱された基体表面に金属錯体の液体もしくは溶液の層を設ける工程を具備してなり、金属錯体の分解(熱分解)により基体上に膜が設けられるものである。又、基体上に膜を設ける膜形成方法であつて、前記基体を金属錯体の液体もしくは溶液中に漬ける工程と、前記基体にエネルギーを照射し、実質的に基体のみを加熱する工程とを具備してなり、金属錯体の分解(熱分解)により基体上に膜が設けられるものである。又、基体上に膜を設ける膜形成方法であつて、前記基体を加熱した後、この加熱された基体を金属錯体の液体もしくは溶液中に漬ける工程を具備してなり、金属錯体の分解(熱分解)により基体上に膜が設けられるものである。又、基体上に膜を設ける膜形成方法であつて、前記基体と金属錯体の液体もしくは溶液とを接触させる工程と、前記基体にエネルギーを照射し、実質的に基体のみを加熱する工程とを具備してなり、金属錯体の分解(熱分解)により基体上に膜が設けられるものである。又、基体上に膜を設ける膜形成方法であつて、前記基体を加熱した後、この加熱された基体と金属錯体の液体もしくは溶液とを接触させる工程を具備してなり、金属錯体の分解(熱分解)により基体上に膜が設けられるものである。又、基体上に金属膜を設ける膜形成方法であつて、前記基体表面に金属錯体の液体もしくは溶液の層を設ける工程と、前記基体及び/又は液の層を加熱する工程とを具備してなり、金属錯体の分解(熱分解)により基体上に金属膜が設けられるものである。又、基体上に金属膜を設ける膜形成方法であつて、前記基体表面に金属錯体の液体もしくは溶液の層を設け、その後、前記基体及び/又は液の層を加熱する工程とを具備してなり、金属錯体の分解(熱分解)

により基体上に金属膜が設けられるものである。又、基体上に金属膜を設ける膜形成方法であつて、前記基体を加熱し、その後、加熱された基体表面に金属錯体の液体もしくは溶液の層を設ける工程を具備してなり、金属錯体の分解（熱分解）により基体上に金属膜が設けられるものである。又、基体上に金属膜を設ける膜形成方法であつて、前記基体を金属錯体の液体もしくは溶液中に漬ける工程と、前記基体にエネルギーを照射し、実質的に基体のみを加熱する工程とを具備してなり、金属錯体の分解（熱分解）により基体上に金属膜が設けられるものである。又、基体上に金属膜を設ける膜形成方法であつて、前記基体を加熱した後、この加熱された基体を金属錯体の液体もしくは溶液中に漬ける工程を具備してなり、金属錯体の分解（熱分解）により基体上に金属膜が設けられるものである。又、基体上に金属膜を設ける膜形成方法であつて、前記基体と金属錯体の液体もしくは溶液とを接触させる工程と、前記基体にエネルギーを照射し、実質的に基体のみを加熱する工程とを具備してなり、金属錯体の分解（熱分解）により基体上に金属膜が設けられるものである。又、基体上に金属膜を設ける膜形成方法であつて、前記基体を加熱した後、この加熱された基体と金属錯体の液体もしくは溶液とを接触させる工程を具備してなり、金属錯体の分解（熱分解）により基体上に金属膜が設けられるものである。又、基体上に金属膜を設ける膜形成方法であつて、前記基体表面に、銅に配位結合したβ-ジケトンと、銅に結合した少なくとも一つの配位子とを有する金属錯体の液体もしくは溶液を供給する工程と、前記基体を加熱する工程とを具備してなり、金属錯体の分解（熱分解）により基体上に金属膜が設けられるものである。

[0032] 上記の加熱は、多くの手段が考えられる。金属錯体の分解を引き起こすようなものであれば、その方法に制限を受けない。例えば、赤外線加熱手段やパルス加熱手段なども用いることが出来る。基体のみを加熱には、基体の背面側からエネルギーを照射すると言った手法を用いることが出来る。尚、加熱温度は、基本的には、該金属錯体溶液に用いた溶媒の沸点未満の温度である。従って、成膜時に液体が基体の表面に付いたままである。液体が無くなってしまうことは無い。

[0033] 基体と金属錯体の液体もしくは溶液とを接觸させる手法は、多くの手段が考えられる。例えば、スピンドルコート法、スプレー法、スクリーン印刷法、スキャン法、ディップ法、引き上げ法、引き下げ法、その他各種の方法を用いることが出来る。金属錯体は如何なるものであっても良いが、銅に配位結合したβ-ジケトンと、銅に結合した少なくとも一つの配位子とを有する物質が用いられる。特に、酸化数が+1の銅を有し、銅に配位結合したβ-ジケトンと、銅に結合した少なくとも一つの配位子とを有する物質が用いられる。そして、基体表面における前記銅β-ジケトン錯体の分解により金

属銅膜が設けられる。

[0034] β-ジケトンは、 $R_1 COCHRCOR_2$ (R は水素原子、ハロゲン原子、又はアルキル基（特に、 $-CH_3$, $-C_2H_5$ ）の群の中から選ばれるいづれかである。 R_1 , R_2 はアルキル基（特に、 $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$, $-C_4H_9$ ）、フッ化アルキル基（特に、 $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$ ）、アリール基、及び置換（置換基は、例えば $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$, $-C_4H_9$, $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$, $-C_4F_9$ 等）アリール基の群の中から選ばれるいづれかであり、 R_1 と R_2 とは同じでも異なるものでも良い。）で表されるものである。特に、β-ジケトンは、トリフルオロアセチルアセトン（Tf a c）及びヘキサフルオロアセチルアセトン（Hf a c）の群の中から選ばれるものである。中でも、Hf a cである。

[0035] 配位子は、置換および非置換のアルキン、オレフィン、ジエン、及びホスフィンの群（これらの基は、広義の意味で用いており、アルキル、トリフルオロアルキル、ハロゲン置換のものも含まれる。）の中から選ばれたものである。特に、配位子は、1, 5-シクロオクタジエン（COD）、フルオロー-1, 5-シクロオクタジエン、メチル-1, 5-シクロオクタジエン、ジメチル-1, 5-シクロオクタジエン、シクロオクタテン（COE）、メチルシクロオクタテン、シクロオクタテトラエン、ノルボルネン、ノルボルナジエン、トリシクロ[5. 2. 1. 0]-デカ-2, 6-ジエン、アルキル置換トリシクロ-[5. 2. 1. 0]-デカ-2, 6-ジエン、1, 4-シクロヘキサジエン、アセチレン、アルキル置換アセチレン、ハロゲン置換アセチレン、一酸化炭素、[4. 3. 0]-ビシクロ-ノナー-3, 7-ジエン、置換[4. 3. 0]-ビシクロ-ノナー-3, 7-ジエン、アミン、置換アミン、トリメチルホスフィン、及び置換ホスフィンの群の中から選ばれたものである。又、配位子が、トリメチルビニルシラン（TMVS）、トリフェニルビニルシラン、メチルトリビニルシラン、ジメチルジビニルシラン、及びビストリメチルシリラーセチレン（BTMSA）の群の中から選ばれたものである。そして、金属錯体は、特に、ヘキサフルオロアセチルアセトナト銅（I）トリメチルビニルシラン、及びヘキサフルオロアセチルアセトナト銅（I）ビストリメチルシリラーセチレン、ヘキサフルオロアセチルアセトン銅トリフェニルビニルシラン、ビス（ヘキサフルオロアセチルアセトン銅）ジメチルジビニルシラン、及びトリス（ヘキサフルオロアセチルアセトン銅）メチルトリビニルシランの群の中から選ばれるものである。

[0036] 以下、具体的実施例を挙げて説明する。

[0037]

[実施例1] 図1に示す装置を用意した。本実施例においては、基体が導電性のものでないから、導電性受熱体

1aを用意し、この上に基体1を配設し、高周波加熱手段により導電性受熱体1a、引いては基体1のみを加熱するようにした。これによって、容器2中の溶液は広く加熱されないようになっている。尚、実験は、窒素雰囲気下で行った。

[0038] 先ず、導電性受熱体1a上に配設した基体(シリコン製の基板)1を容器2の中に入れた。そして、容器2中にヘキサフルオロアセチルアセトン銅トリメチルビニルシラン(HfaccCu:TMVS)のノルマルデカン溶液(1mol/L)を流し込んだ。これにより、基体1の表面は前記溶液で濡らされている。そして、高周波加熱により容器2内の基体1を150°Cに加熱した。

[0039] 1~5分間経過した後、冷却し、容器2内に溜まっている液体を流出させ、その後ノルマルヘキサンを用いて3回洗浄し、基体1を取り出した。この基体

原料液もしくは溶液

HfaccCu: TMVS

HfaccCu: TMVS/n-nonane (1mol/L)

HfaccCu: TMVS/n-dodecane (1mol/L)

HfaccCu: TMVS/n-decane (0.5mol/L)

HfaccCu: TMVS/o-xylene (1mol/L)

HfaccCu: COD/n-decane (1mol/L)

HfaccCu: 2-butyne/n-decane (0.3mol/L)

HfaccCu: BTMSA/nonane (1mol/L)

加熱温度 (°C)

110

実施例2

120, 150

実施例3

150, 200, 220

実施例4

160

実施例5

150

実施例6

150

実施例7

120

実施例8

150

実施例9

[0042]

[実施例10~15] 下記の表-2に示す基体(基板)を用いて実施例1と同様に行った。その結果、実施例1と同様なCu膜が形成された。

表-2

| | |
|-------|----------------------|
| 実施例10 | SiO ₂ 製基板 |
| 実施例11 | TiN 製基板 |
| 実施例12 | セラミック製基板 |
| 実施例13 | テフロン製基板 |
| 実施例14 | ポリイミド製基板 |
| 実施例15 | アルミニウム製基板 |

[0043]

[実施例16] ヘキサフルオロアセチルアセトン銅トリメチルビニルシラン(HfaccCu:TMVS)のノルマルデカン溶液(0.5mol/L)を、500r.p.m.のスピンドルコーターによって基体(シリコン製の基板)表面に塗布し、溶液層を設けた。

[0044] これを、150°Cの温度で1~5分間加熱し、冷却後、ノルマルヘキサンで洗浄した。この基体の表面を観察すると、実験前は鈍い銀光沢であったが、実験後は銅の赤金光沢に変わっていた。更に、電子顕微鏡で断面の観察を行った処、0.3μmの厚さのCu膜が観察された。尚、元素分析の結果、Cu膜には原料に由来するO, C, F等の元素は検出されず、Cu膜は純粋

(7) 12

1の表面を観察すると、実験前は鈍い銀光沢であったが、実験後は銅の赤金光沢に変わっていた。更に、電子顕微鏡で断面の観察を行った処、0.9μmの厚さの堆積膜が観察された。そして、深さ方向の堆積物についての元素分析を行った処、表面から0.9μmの厚さまではCu、ここから2.2μmの厚さまではCu-Si、その下がSiであった。尚、原料に由来するO, C, F等の元素は検出されず、Cu膜やCu-Si層は純粋なものであった。

[0040] 又、加熱温度を100°C, 180°Cにしても同様な結果が得られた。

[0041]

[実施例2~9] 下記の表-1に示す液体または溶液を用い、下記の表-1に示す温度に加熱した以外は実施例1と同様に行つた。その結果、実施例1と同様なCu膜が形成された。

表-1

| 原料液もしくは溶液 | 加熱温度 (°C) | 実施例 |
|---------------------------------------|---------------|------|
| HfaccCu: TMVS | 110 | 実施例2 |
| HfaccCu: TMVS/n-nonane (1mol/L) | 120, 150 | 実施例3 |
| HfaccCu: TMVS/n-dodecane (1mol/L) | 150, 200, 220 | 実施例4 |
| HfaccCu: TMVS/n-decane (0.5mol/L) | 160 | 実施例5 |
| HfaccCu: TMVS/o-xylene (1mol/L) | 150 | 実施例6 |
| HfaccCu: COD/n-decane (1mol/L) | 150 | 実施例7 |
| HfaccCu: 2-butyne/n-decane (0.3mol/L) | 120 | 実施例8 |
| HfaccCu: BTMSA/nonane (1mol/L) | 150 | 実施例9 |

なものであった。

[0045]

[実施例17] 実施例16において、基体として、予め、公知の薄膜形成法によりCu薄膜を設けたシリコン製の基板を用いた以外は同様に行つた。その結果、実施例16の場合よりも一層密着性に富んだCu膜が形成された。

[0046]

[実施例18] 実施例16において、基体として、予め、公知の薄膜形成法によりCuの結晶成長初期核が形成されたシリコン製の基板を用いた以外は同様に行つた。その結果、実施例16の場合よりも一層密着性に富んだCu膜が形成された。

[0047]

[実施例19] 図2に示す如く、スピンドルコーター10の上にシリコン基板1を置き、そしてシリコン基板1上にヘキサフルオロアセチルアセトン銅トリメチルビニルシラン(HfaccCu:TMVS)のテトラデカン溶液の薄膜をスピンドルコート法により設けた。

[0048] この後、シリコン基板1の裏面側より赤外線ランプ11からの赤外線を照射し、シリコン基板1を300°Cに加熱した。冷却後、スピンドルコーター10を用いてシリコン基板1の表面をノルマルヘキサンで3回洗浄した。このシリコン基板1の表面を観察すると、実験

前は鈍い銀光沢であったが、実験後は銅の赤金光沢に変わっていた。

[0049] 更に、電子顕微鏡で断面の観察を行った処、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ の厚さのCu膜が観察された。尚、元素分析の結果、Cu膜には原料に由来するO、C、F等の元素は検出されず、Cu膜は純粋なものであった。又、ヘキサフルオロアセチルアセトン銅トリメチルビニルシラン(HfaccCu : TMVS)のペンタデカン溶液を用いて同様に行なった結果、同様なCu膜が形成されていた。

[0050]

[実施例20] 実施例19において赤外線ランプの代わりにパルス発生器を備えた装置を用いて同様に行なった。その結果、得られたシリコン基板の表面を観察すると、実験前は鈍い銀光沢であったが、実験後は銅の赤金光沢に変わっていた。

[0051] 更に、電子顕微鏡で断面の観察を行った処、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ の厚さのCu膜が観察された。尚、元素分析の結果、Cu膜には原料に由来するO、C、F等の元素は検出されず、Cu膜は純粋なものであった。

[0052]

[実施例21] 図3に示す如く、スピンドル10の上にシリコン基板1を置いて高速回転させると共に、赤外線ランプ11によりシリコン基板1を 300°C に加熱した。そして、シリコン基板1の中心にビス(ヘキサフルオロアセチルアセトン銅)ジメチルジビニルシラン

[(HfaccCu) : : DMDVS] のテトラデカン溶液を流し、シリコン基板1の全体に上記溶液の薄膜を設けた。

[0053] この薄膜が付くと、ビス(ヘキサフルオロアセチルアセトン銅)ジメチルジビニルシランが分解し、赤金光沢の銅膜が形成された。冷却後、スピンドル10を用いて表面をノルマルヘキサンで3回洗浄した。このシリコン基板1について電子顕微鏡で断面の観察を行った処、 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ の厚さのCu膜が観察された。尚、元素分析の結果、Cu膜には原料に由来するO、C、F等の元素は検出されず、Cu膜は純粋なものであった。

[0054] 又、ビス(ヘキサフルオロアセチルアセトン銅)ジメチルジビニルシランのペンタデカン溶液を用いて同様に行なった結果、同様なCu膜が形成されていた。

[0055]

[実施例22] シリコン基板を 300°C に加熱した後、ヘキサフルオロアセチルアセトン銅トリメチルビニルシラン(HfaccCu : TMVS)のテトラデカン溶液の中に浸けた。この後、取り出し、ノルマルヘキサンで3回洗浄した。

[0056] そして、シリコン基板の表面を観察すると、実験前は鈍い銀光沢であったが、実験後は銅の赤金

光沢に変わっていた。更に、電子顕微鏡で断面の観察を行った処、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ の厚さのCu膜が観察された。

尚、元素分析の結果、Cu膜には原料に由来するO、C、F等の元素は検出されず、Cu膜は純粋なものであった。

[0057]

[実施例23] シリコン基板を、ヘキサフルオロアセチルアセトン銅トリメチルビニルシラン(HfaccCu : TMVS)のペンタデカン溶液の中に浸けた。引き上げてから、赤外線ランプより赤外線を照射し、この後、ノルマルヘキサンで3回洗浄した。

[0058] 得られたシリコン基板の表面を観察すると、実験前は鈍い銀光沢であったが、実験後は銅の赤金光沢に変わっていた。更に、電子顕微鏡で断面の観察を行った処、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ の厚さのCu膜が観察された。

尚、元素分析の結果、Cu膜には原料に由来するO、C、F等の元素は検出されず、Cu膜は純粋なものであった。

[0059]

[実施例24] ヘキサフルオロアセチルアセトン銅トリメチルビニルシラン(HfaccCu : TMVS)のテトラデカン希薄溶液を窒素加圧式連続噴霧器に入れ、図4に示す如く、シリコン基板1の表面に該溶液の薄膜を設けた。この後、 250°C に加熱し、冷却後ヘキサンで洗浄した。

[0060] この操作を5回繰り返した。得られたシリコン基板の表面を観察すると、実験前は鈍い銀光沢であったが、実験後は銅の赤金光沢に変わっていた。

[0061]

[実施例25] 図5に示す如く、 300°C に加熱したシリコン基板1の表面にヘキサフルオロアセチルアセトン銅トリフェニルビニルシラン(HfaccCu : TPVS)のテトラデカン希薄溶液を噴霧し、そして段階的に HfaccCu : TPVS の濃度を下げて噴霧し、最終的にテトラデカン100%液を噴霧した。

[0062] この操作を数回繰り返した。冷却後、ヘキサンで洗浄した。得られたシリコン基板の表面を観察すると、実験前は鈍い銀光沢であったが、実験後は銅の赤金光沢に変わっており、そのCu膜の厚さは $0.2\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0063]

[実施例26] シリコン基板の表面に所定パターンのフィルムを貼り、その上からヘキサフルオロアセチルアセトン銅トリメチルビニルシラン(HfaccCu : TMVS)のテトラデカン溶液を均一に塗布した。この後、シリコン基板の裏面から赤外線ランプで赤外線を照射して 300°C に加熱した。

[0064] 冷却後、フィルムを剥がし、シリコン基板をノルマルヘキサンで3回洗浄した。得られたシリコン基板の表面を観察すると、所定パターンの赤金光沢の銅

膜が形成されていた。

[0065]

[実施例27] ヘキサフルオロアセチルアセトン銅トリメチルビニルシラン (Hf a c Cu : TMV S) のテトラデカン溶液を流出するパイプをシリコン基板上で移動させ、前記溶液の薄膜を設けた後で赤外線ランプにより加熱した。冷却後、ヘキサンで洗浄した。

[0066] 得られたシリコン基板の表面を観察すると、実験前は鈍い銀光沢であったが、実験後は銅の赤金光沢に変わっていた。

[0067]

[発明の効果] 金属膜を簡単、かつ、効率良く形成できる。

[図面の簡単な説明]

[図1] 本発明の実施に用いる成膜装置の概略図

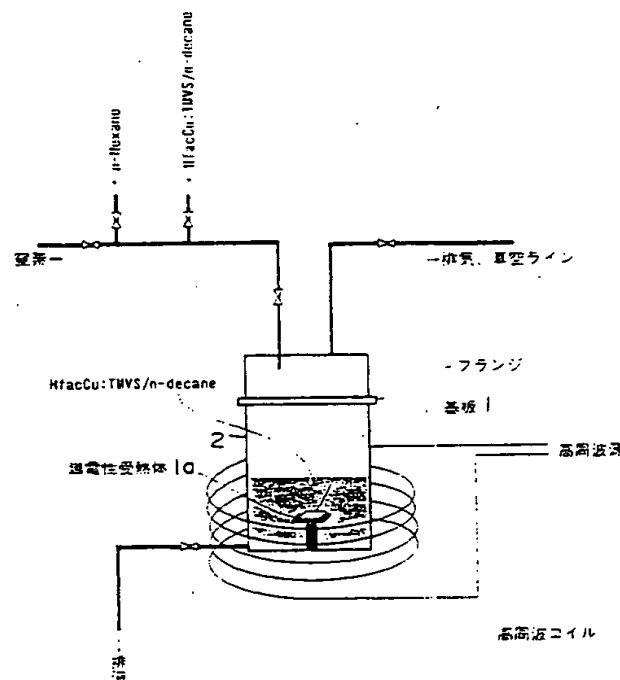
[図2] 本発明の実施に用いる成膜装置の概略図

[図3] 本発明の実施に用いる成膜装置の概略図

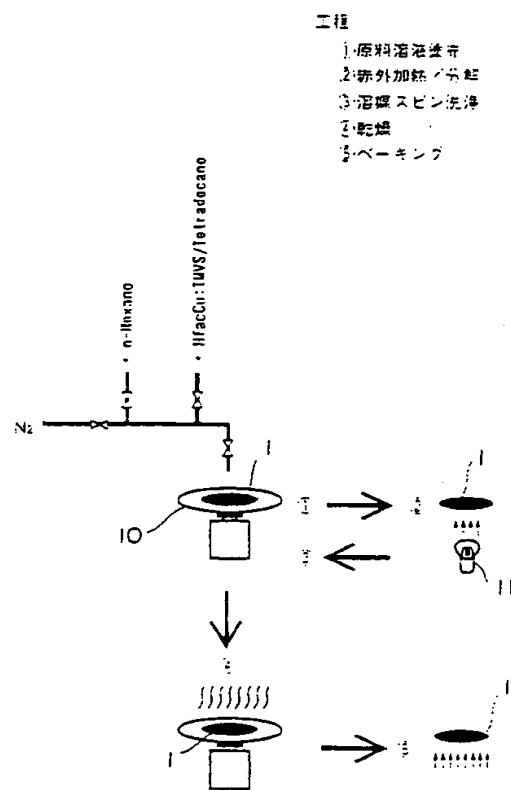
[図4] 本発明の実施に用いる成膜装置の概略図

[図5] 本発明の実施に用いる成膜装置の概略図

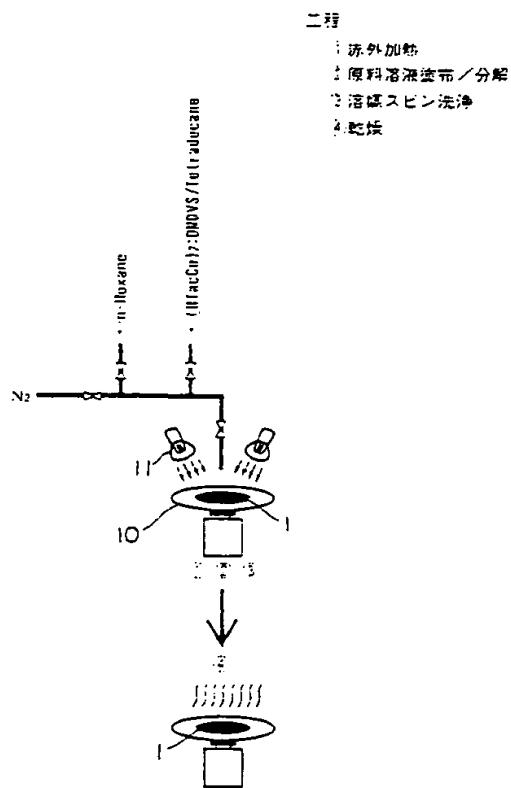
[図1]



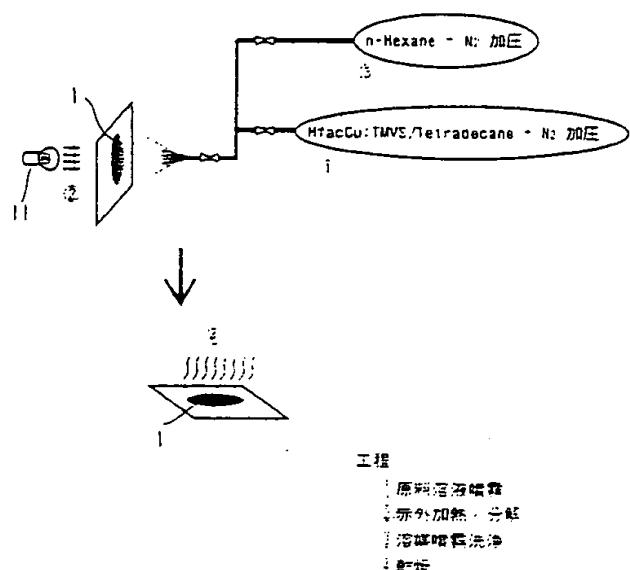
【図2】



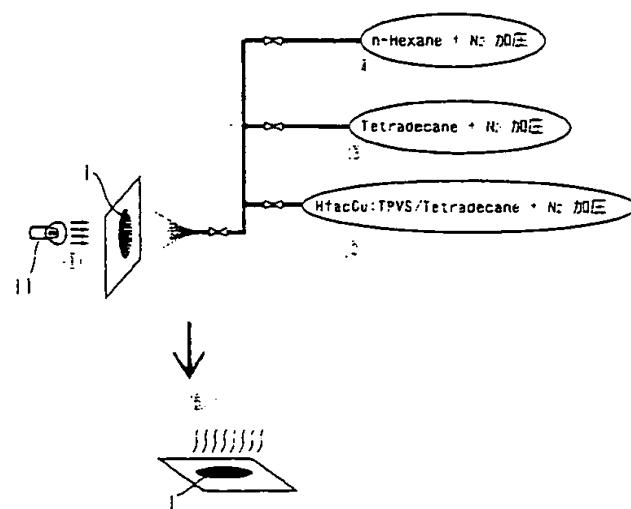
[図3]



[図4]



[図5]



二種

- ①赤外加熱
- ②原料溶液噴霧／分解
- ③徐々に減めて最終的にはTetradecane100%にする
④Tetradecane溶剤／洗浄
- ⑤溶媒溶剤洗浄
- ⑥乾燥